

## VITERIT OD HOMERA U GORSKOM KOTARU

### UVOD

U paleozojskom prodoru Mrzla Vodica – Crni Lug – Homer, zapadnije od Delnica nalaze se brojne pojave barita s manjim ili većim sadržajem pirita (I. Jurković, 1959). Mikroskopskim ispitivanjem utvrđena je za cijelo orudnjeno područje jedinstvena parageneza (I. Jurković, l. c.): *barit*, *melnikovit-pirit*, *pirit*, *markazit* kao primarni minerali, te *igličasta željezna ruda*, *lepidokrokrit*, *hidrohematit*, *psilometan* i *kalcedon* kao hipergeni minerali. Rudne pojave se međusobno razlikuju samo po količini sulfida. Na području Homer su količine sulfida znatno manje nego u području Mrzle Vodice, gdje pojedine rudne pojave prelaze u piritske pojave.

Ekonomski najvažnije pojave barita nalaze se kao skladovi u stijena gornjeg paleozoika. Na kontaktu paleozoika s gornjotrijaskim sedimentima nailazimo nepravilna metasomatska baritska tijela s nešto sulfida. Te pojave su relativno male i u ranije citiranom radu objašnjene su kao sekundarno hidrotermalne pojave barita.

Na poziciji Kozolom u Homeru utvrdio je D. Šiftar da je glavni mineral jedne sekundarno hidrotermalne pojave u gornjotrijaskim dolomitima viterit, a ne barit, kako se do sada mislilo. Obzirom na značaj tog otkrića pristupili smo detaljnom optičkom i fizikalno-kemijskom ispitivanju tog minerala i u ovom radu iznosimo rezultate tog istraživanja.

### OPTIČKA ISTRAŽIVANJA

Viterit sa Kozoloma nalazi se u dolomitu, sive do tamnije sive boje, metasomatski ga potiskujući. Uz viterit uočeno je malo pirita.

Mikroskopskim ispitivanjem utvrđena je mikroznata do finoznata struktura dolomita. Dimenzije zrna dolomita variraju od 10 do 70 mikrona, ali pretežu dimenzije od 10–30 mikrona. Zrna dolomita su manje ili više zamućena, osobito u prisutnosti pirita.

Pirit se opaža i golim okom kao prevlake i sitne masice crnosive boje uz granicu dolomit-viterit. U mikroskopskim preparatima pirit opažamo

kao opaku supstancu u vidu praha, aglomerata sitnih zrnaca, nepravilnih vrpčastih agregata, manjih ili većih masica. Pirit se u pravilu nalazi osobito tamo, gdje viterit intenzivnije potiskuje dolomit.

Promatran golim okom viterit je mliječno bijele boje, neprovidan ili poluprovidan. Sjaj ima staklast ili mastan. Zrnate je strukture. Potiskuje dolomit u vrlo nepravilnim oblicima, kao gnijezda, žilice i nepravilne masice.

Mikroskopiranjem preparata viterita utvrdili smo da je struktura sitnozrnata ili srednjezrnata. Dimenzije zrna viterita variraju od 0,1 do 1 mm, ali ima mjestimice i sitnijih zrna. Zrna viterita dodiruju se ravnim, nenazubljenim ploham ili pak slabije nazubljenim rubovima. Zrna su ili samci, ili prividno samci, dijelom sraslaci. Pojedina dijelovi zrna izgrađeni su od brojnih uskih sraslačkih lamela koje se podudaraju sa smjerovima važnijih ploha kalavosti tj. smjerovima (010) i (110). Naročito se to jasno uočuje na presjecima okomitim na os  $c$ , koji presjeci ponekad pokazuju karakteristični heksagonalni habit viterita. U pojedinim zrnima viterita opazili smo sićušne neidentificirane inkluzije.

Viterit je jasno do zamjetljivo kalav i to smjerom (010) i (110). Potamnjenje je paralelno, odnosno simetrično, a često nepravilno, čak parketasto.

Prema Becke-ovoj liniji indeks loma vibracijskog smjera  $X = N_p$  je gotovo jednak ili neznatno slabiji od indeksa loma kanada balzama, odnosno približno 1,53. Ostala dva indeksa loma vibracijskih smjerova  $Y = N_m$  i  $Z = N_g$  su znatno viša i približno jednaka, što smo utvrdili po veoma niskom parcijalnom dvolomu  $N_g - N_m$  na presjecima okomitim na os  $c$  sa kojom se podudara  $N_p$ . Interferenciona boja u tim presjecima je tamnosiva te je dvolom ispod 0,005. Određivanje maksimalnog dvoloma dalo je:  $N_g - N_p = 0,147$ , a parcijalnog dvoloma:  $N_m - N_p = 0,144$ . Mjerenja su izvršena sa točnošću  $\mp 0,005$ .

Kut optičkih osi je malen i negativan, lemniskate su zbog malog kuta i velikog dvoloma vrlo guste i nalikuju na deformirane malo razvučene krugove. Disperzija je slaba, jedva zamjetljiva, a  $r$  je veće od  $v$ . Na teodolitu se moglo u konvergentnom svijetlu na nekim zrnima opažati direktno obje optičke osi i odrediti vrlo točno kut optičkih osi, koji iznosi  $16^\circ$  sa pogreškom  $\mp 0,5^\circ$ . Namještanje oštre raspolovnice bilo je lako i tačno. (Određivanje parcijalnog i maksimalnog dvoloma i kuta optičkih osi izvršio je dr U. Majer te mu ovdje zahvaljujemo).

## KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Za kvantitativnu kemijsku analizu izabrali smo materijal pod lupom i očistili ga od svih primjesa.

Postupak kod kemijske analize:

Vlaga je određena sušenjem kod  $180^\circ$ .  $BaSO_4$  je određen iz netopivog ostatka u razređenoj  $HNO_3$  (1 : 4). Netopivi ostatak je izaren, raščinjen sa  $Na_2CO_3$ , talina izlužena vodom, netopivi karbonat otopljen u vrlo malo razrijeđene  $HCl$  i iz otopine taložen  $BaSO_4$  dodavanjem sumporne kiseline.

Dušičnokiselni filtrat iza odjeljivanja netopivog ostatka isparen je do suha, a smjesa nitrata je osušena kod 140° C i ekstrahirana sa HNO<sub>3</sub> gustoće 1,45. U ekstraktu je taložen kalcij kao oksalat pa zatim magnezij kao magnezijev amonijev fosfat. Kalcij i magnezij su radi kontrole određivani i iz posebnih odvaga uzorka viterita nakon ekstrahiranja i to kalcij kao oksalat, a magnezij s oksikinolinom. Preostali nitrati barija i stroncija otopljeni su u vodi, pa je barij istaložen kao kromat u homogenoj otopini sa završnim pH = 6,0. Barijev kromat je izvagan nakon žarenja kod 500° C. U filtratu nakon odjeljivanja barijeva kromata istaložen je stroncijev karbonat na uobičajen način, talog ispran i otopljen i iz njega ponovno istaložen stroncij kao sulfat.

CO<sub>2</sub> je određen tako da je odvučena količina uzorka otopljena u poznatoj suvišnoj količini 0,1 N HCl, a suvišak HCl određen retitracijom sa 0,1 N NaOH.

Rezultati analize:

BaO	75,26	Analitičar (Analyst): D. Šiftar
SrO	2,00	
CaO	0,05	
MgO	0,04	
CO <sub>2</sub>	22,54	
SO <sub>3</sub>	0,01	
H <sub>2</sub> O <sup>180°</sup>	0,07	
	99,97%	

Preračunavanjem kvantitativne kemijske analize dobili smo ovaj mineraloški sastav viterita sa Homera:

Vlaga (H <sub>2</sub> O)	0,07
BaCO <sub>3</sub>	96,83
BaSO <sub>4</sub>	0,02
SrCO <sub>3</sub>	2,85
CaCO <sub>3</sub>	0,09
MgCO <sub>3</sub>	0,08
	99,95%

Karakterističan je za viterit Kozoloma (Homera) relativno viši sadržaj na SrO, nego što je to poznato iz literature (*Dana's System of Mineralogy, 1951*).

## FIZIKALNA ISTRAŽIVANJA

### Gustoća

Za određivanje gustoće viterita odabrali smo fragmente veličina od 0,12 do 0,2 mm. Odabrani materijal je izapran vodom i etanolom i osušen. Gustoća je određena metodom piknometra uz upotrebu m-ksilena.

$$d_{40}^{20} = 4,250 \mp 0,002$$

## KVALITATIVNA SPEKTRALNA ANALIZA

Spektralna analiza je izvršena kvarcnim spektrografom srednje disperzije firme R. Fuess u luku izmjenične struje napetosti 220 V i jakosti 8 A.

Širina pukotine iznosila je 0,02 mm, a visina 2 mm. Upotrebene su elektrode od spektralno čistog grafita firme Johnson, Matthey & Co. debele 6,5 mm. Obje elektrode su bile konično izbrušene, a u donjoj elektrodi je izbušena udubina široka 2 mm, a duboka 5 mm, koju smo ispunili prahom viterita. Razmak elektroda je bio 4 mm. Spektri su snimljeni na Ilford Zenith super sensitive pločama, uz ekspoziciju od 60 sek. Za usporedbu snimljeni su spektri željeznog karbonata i smjese pripremljene od barijeva karbonata s potrebnim dodacima.

Uzorak viterita sa Homera analiziran je na ove elemente: Al, Ag, Ba, Bi, Ca, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Na, Pb, Sb, Si, Sr, Ti, Zn.

Identificirane su spektralne linije ovih elemenata: *Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Sr*. Linije ostalih elemenata nisu nađene.

Od elemenata određenih u kvantitativnoj kemijskoj analizi nađene su brojne linije barija i stroncija i nekoliko najintenzivnijih linija kalcija i magnezija. Od ostalih elemenata utvrđene su ove linije:

Al	3092,7 Å	3082,2 Å		
Fe	2598,4	2599,4	3020,6	i neke druge linije
Mn	2576,1	2593,7	2852,1	
Pb	2833,1	2614,2		
Si	2516,1	2514,3	2519,2	2881,6

Uglavnom se radi o slabim spektralnim linijama, izuzev vrlo slabe linije olova i nekoliko jasnijih linija željeza.

Aluminij, silicij, željezo, mangan i magnezij pripadaju primjesama, dok barij, stroncij, kalcij i olovo pripadaju molekulima viterita.

## MJERENJE RADIOAKTIVNOSTI

Viterit je ispitan Geiger-Müller-ovim brojačem firme V. Bagat, ali se pokazalo da nije radioaktivan.

## RENTGENSKA ANALIZA

Prah viterita je snimljen u Unicam komori promjera 9 cm, u kojoj je film smješten po uputi Van Arkel-a. Upotrebljena je bakarna antikatoda ( $K = 1,5418 \text{ Å}$ ) i nikleni filter. Prah uzorka smješten je u staklenoj kapilari promjera 0,2 mm.

Intenzitet zacrncjenja difrakcionih linija izmjeren je na fotometru tipa Schnell-photometer III, firme Zeiss, Jena.

Fotometriranjem su dobiveni ovi rezultati za linije najjačeg intenziteta:

d Å	$\frac{I}{I_{\max}} \times 100$
3,77	100
2,62	50
2,17	60
2,04	50

Rentgenska analiza je potvrdila da je ispitivani uzorak viterit.

## DISKUSIJA

Određivanje kuta optičkih osi, kvantitativna kemijska analiza, kvalitativna spektralna analiza, rentgenska analiza i određivanje gustoće jednoznačno su potvrdili da je ispitivani uzorak viterit sa 2,00% SrO i tragovima Pb u molekuli. Dio kalcija vjerojatno pripada molekuli viterita, a dio zajedno sa magnezijem, aluminijem, silicijem, željezom, manganom nečistoćama (pirit, dolomit, glina).

Parageneza pojave viterita u Homeru je vrlo jednostavna: viterit i pirit. Za sada je pojava na Kozolomu jedina utvrđena pojava viterita u Gorskom Kotaru. Nalazi se u dolomitu gornjeg trijasa, na njegovom kontaktu s paleozojskom serijom sedimenata. Pojava je metasomatskog karaktera i malih dimenzija. Naše je mišljenje da će se sistematskim ispitivanjem svih rudnih pojava u graničnom pojasu gornji trijas-paleozoik, a koje se nalaze u gornjotrijaskim sedimentima, naići osim barita i na daljnje pojave viterita.

U ranijem iscrpnom radu (I. Jurković, 1959) se tvrdi da su baritne pojave u gornjotrijaskim sedimentima Mrzle Vodice i Lokava sekundarno hidro termalne pojave. Dehidracijom primarnih koloidno izlučenih ležišta barita u paleozojskoj seriji sedimenata nastale su »sekundarne hidrotermalne otopine«, koje su izvršile parcijalni transport iona barija i stroncija i u krovinske gornjotrijaske sedimente gdje je izvršena metasomatoza dolomita. Transportu su naročito pogodovali jači rasjedi na granici paleozoik-gornji trijas, gdje su otopine mogle cirkulirati. To razjašnjava zašto podalje od te granične linije nema pojava barita u gornjotrijaskim sedimentima. Otkriće viterita još više potcrtava našu hipotezu o sekundarno hidrotermalnim rudnim pojavama u trijasu.

I. Jurković,

Zavod za mineralogiju, petrologiju  
i rudišta Tehnološkog fakulteta  
u Zagrebu

D. Šiftar

Zavod za rudarsku kemiju  
Tehnološkog fakulteta u  
Zagrebu

## LITERATURA

- Azaroff, L. V. & Buerger, M. J. (1958): The powder-method in X-ray crystallography. New York.
- Brode, W. R. (1952): Chemical spectroscopy, second edit. New York.
- Doelter, C. (1912): Handbuch der Mineralchemie, I. Dresden und Leipzig.
- Gordon, L. & Salutsky, M. L., Willard H. H. (1959): Precipitation from homogeneous solution. New York.
- Fresenius, R. & Jander, G. (1940): Handbuch der analytischen Chemie, III. Teil, B. 2a. Berlin.
- Jurković, I. (1959): Pojave barita u Hrvatskoj. Geološki vjesnik. 12. Zagreb.
- Klug, H. P. & Alexander, L. E. (1954): X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, New York.
- Knipovič, Ju. N. & Moračevskij, V. Ju. (1959): Analiz mineralnovo sirja. Leningrad.
- Küster-Thiel-Fischbeck, (1958): Logarithmische Rechentafeln, 74-83 Auflage, Berlin.

- Miheev, V. I., (1957): Rentgenometričeskij opredelitelj mineralov. Moskva.  
 Palache, C., Berman, H. & Frondel, C., (1951): Dana's System of Mineralogy, seventh edit., II. New York-London.  
 Rusanov, A. K. & Iljasova, N. V., (1958): Atlas plamennih, dugovih i iskrovih spektrov elementov. Moskva.  
 Saidel, A. N., Prokofjew, W. K. & Raiski, S. M. (1955): Spekttraltabellen, Berlin.  
 Scott, W. N., (1939): Standard methods of chemical analysis, 5th edit. Princeton.  
 Winchell, N. A. & Winchell, H. (1951): Elements of Optical Mineralogy, Fourth edit., Part II. New York-London.

D. ŠIFTAR and I. JURKOVIĆ

THE WITHERITE FROM HOMER IN THE CROATIAN PROVINCE  
OF GORSKI KOTAR

In the Palaeozoic Mrzla Vodica - Crni Lug - Homer in Gorski Kotar there are to be found numerous beds of barite with smaller or larger quantities of gel-pyrite. In the Upper Triassic sediments at their points of contact with the Palaeozoic there are to be found smaller metasomatic occurrences of barite with very little gel-pyrite (I. Jurković, 1959). In one of these occurrences in the Triassic dolomite D. Šiftar identified witherite.

The witherite is milky-white in colour, transparent or semitransparent, of glassy or fatty lustre, from fine-granular to medium-granular in structure. Cleavability is from clear to perceptible in directions (010) and (110). In cross-sections vertical to the axis *c* the witherite sometimes displays a characteristic hexagonal habit. The maximum double refraction is:  $N_g - N_p = 0,147$ , the partial double refraction is:  $N_m - N_p = 0,144$ . The angle of the optic axes is  $16^\circ$ .

A quantitative chemical analysis (D. Šiftar) yielded the following results:

BaO	75,26%
SrO	2,00%
CaO	0,05%
MgO	0,04%
CO <sub>2</sub>	22,54%
SO <sub>3</sub>	0,01%
H <sub>2</sub> O	0,07%
<hr/>	
	99,97%

A mathematical transformation of the analysis yielded the following mineralogical composition of the witherite:

H <sub>2</sub> O	0,07%
BaCO <sub>3</sub>	96,83%
BaSO <sub>4</sub>	0,02%
SrCO <sub>3</sub>	2,85%
CaCO <sub>3</sub>	0,09%
MgCO <sub>3</sub>	0,08%
<hr/>	
	99,95%

Density determined by the picnometric method with the use of *m*-xylene was as follows:  $d_{40}^{20} = 4,250 \pm 0,002$ .

A sample of witherite powder was photographed on the quartz spectrograph. In the spectrum it was possible to identify lines of the following elements: Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Si and Sr. The spectral lines of barium and strontium are very numerous and strongly expressed, while calcium and magnesium were represented by several more intensive lines. Iron shows several clearer lines, aluminium, manganese and silicon yielded weak lines, while lead was represented by very weak spectral lines.

Aluminium, silicon, iron, manganese and magnesium belong to admixtures (pyrite, dolomite, clay), while barium, strontium, calcium and lead belong to the molecule of witherite.

Tests by means of the Geiger-Müller counter did not show witherite to be radioactive.

Witherite powder was photographed in the Unicam chamber with copper anticathode and nickel filter. The intensity of darkening of the diffraction lines was measured by means of photometer. The results of measurements by photometer of the lines of strongest intensity are given in the following Table:

d Å	$\frac{I}{I_{max}}$ x 100
3,77	100
2,62	50
2,17	60
2,04	50

In an earlier work one of the authors (I. Jurković, 1959) stated that occurrences of barite in the Upper Triassic sediments at their tectonic border with the Palaeozoic are secondary hydrothermal phenomena. The discovery of witherite in one lines of strongest intensity are given in the following Table:

The authors:

Dr. Ivan Jurković  
*Institute of Mineralogy, Petrology and  
 Ore Deposits, Technological Faculty,  
 Zagreb, Kačićeva 26*

Ing. chem. Dubravko Šiftar  
*Institute of Mining Chemistry,  
 Technological Faculty,  
 Zagreb, Kačićeva 26*

Received 9th June 1960.